任昱杰,张志强,黎林均,等.基于破碎增溶的污水颗粒有机物检测优化方法 [J]. 中国环境科学, 2026,46(1):199-207.
Ren Y J, Zhang Z Q, Li L J, et al. Optimization method for the detection of particulate organic matter in sewagebased on fragmentation solubilization [J]. China Environmental Science, 2026,46(1):199-207.

基于破碎增溶的污水颗粒有机物检测优化方法

任昱杰[1],张志强[1,2],黎林均[1],张子庚[1],徐 晴[1],卢金锁[1,2*] (1.西安建筑科技大学环境与市政工程学院,陕西省环境工程重点实验室,陕西 西安 710055；2.西安建筑科技大学西部绿色建筑国家重点实验室,陕西 西安 710055)

摘要：污水中颗粒有机物(POM)检测的准确性是系统评价水质污染特征的基础,构建了多维协同预处理体系,通过碱解(化学能)、热处理(热能)与超声空化(机械能)的能量场耦合作用实现 POM 基质的高效破解与增溶,提高样品均质性以优化光谱法检测结果.基于单因素实验结果,采用 Box-Behnken 响应面法(RSM)对复合预处理中关键控制参数(pH 值、温度、超声能量)进行多参数协同优化.结果表明:各处理对 POM 破解效率的影响具有显著差异性.超声处理对 TCOD 检测准确度(A_{COD} 由 60.8%±14.9%升至 93.3%±3.7%)及总碳水化合物(TCHO)检测准确度(A_{CHO} 由 59.1%±9.6%升至 97.9%±2.8%)贡献度更高,而碱处理对总蛋白(TPN)检测准确度(A_{PN} 由 32.7%±9.7%升至 82.7%±3.9%)优化效果更佳;通过 RSM 模型优化获得最佳工艺条件为 pH=13.3、T= 66.5℃、t=5min,该条件下 TCOD、TPN、TCHO 的检测准确度提升至 96.1%、98.7%及 97.5%;协同预处理方法适用于管网首端污水、污水厂进水、生化池出水等多场景下的污水颗粒有机物检测,可有效缩短检测时间,具有较好普适性.

关键词：污水颗粒有机物；碱-热-超声预处理；破碎增溶；响应面法
中图分类号：X703 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)01-0199-09

Optimization method for the detection of particulate organic matter in sewagebased on fragmentation solubilization. REN Yu-jie[1], ZHANG Zhi-qiang[1,2], LI Lin-jun[1], ZHANG Zi-geng[1], XU Qing[1], LU Jin-suo[1,2*] (1.Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China；2.State Key Laboratory of Green Building in West China, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China). *China Environmental Science*, 2026,46(1)：199~207

Abstract：The accuracy of particulate organic matter (POM) detection in sewage was established as the fundamental basis for the systematic characterization of water pollution features. A multi-dimensional synergistic pretreatment system was developed, through which efficient fragmentation and solubilization of POM were achieved by coupled energy field interactions—alkaline hydrolysis (chemical energy), thermal treatment (thermal energy), and ultrasonic cavitation (mechanical energy). This integrated approach was found to enhance sample homogeneity, thereby optimizing spectroscopic detection outcomes. Based on single-factor experimental results, Box-Behnken response surface methodology (RSM) was employed to conduct multi-parameter collaborative optimization of critical control parameters (pH, temperature, and ultrasonic energy) in the composite pretreatment process. The results indicated that: significant differential impacts of the treatments on POM disruption efficiency were observed. Ultrasonic treatment contributed more to TCOD detection accuracy (A_{COD} was improved from 60.8%±14.9% to 93.3%±3.7%) and total carbohydrate (TCHO) detection accuracy (A_{CHO} was increased from 59.1%±9.6% to 97.9%±2.8%), while alkaline treatment showed superior optimization effects on total protein (TPN) detection accuracy (A_{PN} was enhanced from 32.7%±9.7% to 82.7%±3.9%); Optimal process parameters were obtained through RSM model optimization: pH=13.3, T=66.5°C, t=5min, under which enhanced detection accuracies of 96.1% for TCOD, 98.7% for TPN, and 97.5% for TCHO were achieved. The synergistic pretreatment method was demonstrated to have broad applicability across various wastewater scenarios, including primary pipeline sewage, influent of wastewater treatment plants, and effluent from biochemical reactors, effectively reducing detection duration while maintaining robust universality.

Key words：sewage particulate organic matter；alkali-thermal-ultrasonic treatment；fragmentation and solubilization；response surface methodology

生活污水及城市废水中普遍存在高浓度颗粒有机物(POM),POM 通过“界面吸附-絮凝沉降”的物理迁移以及“生物膜截留-酶解转化”的生化代谢双重作用机制,显著影响着污水管网传输效率及

收稿日期：2025-05-09
基金项目：国家自然科学基金区域联合基金项目(U24A20191);国家重点研发计划课题(2022YFC3203203);陕西省杰出青年科学基金项目(2023-JC-JQ-36)
* 责任作者, 教授, lujinsuo@xauat.edu.cn

处理系统的相间传质过程[1-6].值得注意的是,由于污水排放存在显著的空间异质性和时间波动性,造成其组分复杂且呈非均质状态,如何准确检测污水中 POM 的污染浓度和组分,成为系统性评价其污染特征的关键环节.

目前,基于朗博-比尔定律的紫外-可见光谱法是常规实验平台的主要检测手段,通过测量样品对特定波长单色光的吸收或散射情况来分析污染物的浓度和性质[7].这种方法虽然具有快速和非接触测量的优点,但是在实际应用中面临严重的光学干扰:POM 会引起光的吸收、散射和折射,显著影响特征波长处信噪比,致使检测值严重偏离真实值[8].尽管传统消解法可通过化学氧化部分缓解干扰,但针对难降解颗粒(如木质纤维素)的检测依然存在消解不完全、耗时长等问题[9].因此,如何在保持 POM 污染组分稳定的条件下,通过短时(<30min)高效预处理实现其“颗粒破碎-组分增溶”,成为光谱检测方法优化的核心.

当前破碎增溶技术主要面向剩余污泥减量化领域,通过超声、微波、热解、碱解、臭氧氧化等方法实现“菌胶团解离”及“细胞破壁”[10-12].然而,剩余污泥与污水的物化特性存在明显差异,现有技术对污水中 POM 的均质化效果尚未明确.鉴于本研究以提高污水颗粒有机物测定准确性为最终目的,同时考虑预处理方法优化的普适性和便捷性,最终选用热处理、碱处理及超声处理 3 种预处理方法.探究碱-热-超声及其耦合条件下的颗粒物破碎增溶效能及检测准确性,通过对总化学需氧量(TCOD)、溶解态化学需氧量(SCOD)、总蛋白含量(TPN)、溶解态蛋白含量(SPN)、总碳水化合物含量(TCHO)、溶解态碳水化合物含量(SCHO)等有机污染指进行检测,并结合粒径分布、Zeta 电位、三维荧光(EEM)等指标分析破碎增溶后高悬浮质污水体系的颗粒特征及增溶特性.最终,确定最优预处理方式及各处理措施的作用机理,为污水颗粒有机物检测提供理论支持和实践指导.

1 材料与方法

1.1 实验样品

实验样品为实际城市生活污水,取自陕西省西安市碑林区某污水管道主干管,取回后立即进行水质指标检测,水质特性如表 1 所示.

1.2 预处理方法

1.2.1 热处理 取 100mL 样品于闭口锥形瓶中并放置于配备有温控设备的摇床中,将样品预热到设计温度(60、80 和 100℃),并保持在所需温度 15min,摇动速度 150r/min,以避免样品受热不均.

1.2.2 碱处理 根据设定条件向样品中投加一定浓度为 5mol/L 的氢氧化钠溶液,并用 4mol/L 的盐酸溶液调整样品 pH 值至 10,12,14.调整 pH 值后,将样品在室温(25℃)摇床中以 150r/min 的速度摇动 10min.

1.2.3 超声处理 超声预处理采用沪析超声波破碎仪(JY92-IIDN,600W),超声波探头的尖端被中央放置在烧杯中的样品中 1cm.样品的温度保持在(25±1)℃,超声时间分别为 1min、3min 及 5min,对应能量值为 6kJ/mL、18kJ/mL、30kJ/mL.

表 1 实验污水水质特性

Table 1 Characteristics of experimental wastewater

指标	TCOD (mg/L)	SCOD (mg/L)	TPN (mg/L)	TCHO (mg/L)	TN (mg/L)
数值	1029.2±46.5	105.2±9.6	30.8±1.8	111.8±5.9	68.4±10.1
指标	TP (mg/L)	NH_3-N (mg/L)	SS (mg/L)	VSS (mg/L)	VSS/SS (%)
数值	7.3±2.2	40.9±6.8	581.4±65.6	475.0±25.2	81.7±5.3

1.3 检测及分析方法

1.3.1 COD 测定 COD 采用密闭管分光光度法测定(Standard Methods 5220D; APHA, 2017)[13].对于样品中 $TCOD_0$ 的检测:为保证样品的均质化程度,摇匀后经过超声破碎 20min,按照标准方法 165℃密闭消解 4h,此检测数值定义为样品实际总化学需氧量.其他样品 $TCOD_{PR}$ 测定均按照标准方法 165℃密闭消解 15min,样品经过 0.45μm 滤膜过滤后进行 SCOD 测定.

1.3.2 蛋白(PN)测定 PN 测定采用考马斯亮蓝 G-250 法,在 37℃环境下反应 10min 后于 562nm 处测定,使用牛血清蛋白作为储备溶液制作标线.对于样品中 TPN_0 的检测:将涡旋混匀的样品于 pH=12、80℃环境中反应 30min 后进行测定,此检测数值定义为样品实际总蛋白含量[14]. 其他样品 TPN_{PR} 测定均按实验设置条件预处理后直接检测,样品经过

0.45 μm 滤膜过滤后测定数值为 SPN 浓度.

1.3.3　碳水化合物(CHO)测定　碳水化合物(多糖)测定采用苯酚−硫酸比色法(GB/T15672−2009)[15],使用葡萄糖作为储备溶液制作标线.对于样品中 $TCHO_0$ 的检测:对混匀样品超声破碎 20min 后进行测定,此检测数值定义为样品实际总碳水化合物含量.其他样品 $TCHO_{PR}$ 测定均按实验设置条件预处理后直接检测,样品经过 0.45μm 滤膜过滤后测定数值为 SCHO 浓度.

1.3.4　Zeta 电位&三维荧光(EEM)　Zeta 电位通过 Malvern 公司的 Zetasizer2000 进行测定;三维荧光光谱图的测定在 FL Solutions 上进行,激发波长(E_x)设置为 200~450nm,扫描间隔 5nm,发射波长(E_m)设置为 250~550nm,扫描间隔 1nm.E_x 和 E_m 的狭缝带宽均设置为 5nm,以 12000nm/min 的扫描速率记录光谱.使用 MATLAB 中 DOMFluor 工具箱对 EEM 光谱去除拉曼和瑞利散射.

1.3.5　分析方法　单因素及多因素实验每个样品分别设置 5 个平行样和 3 个平行样.通过预处理后检测数值与实际总含量数值之比,即检测准确度(Accuracy)评判预处理的效果,并将 TCOD、TPN 及 TCHO 的检测准确度命名为 A_{COD}、A_{PN}、A_{CHO},计算公式如下.

$$A_{COD}=\frac{TCOD_{PR}}{TCOD_0}\times 100\% \tag{1}$$

$$A_{PN}=\frac{TPN_{PR}}{TPN_0}\times 100\% \tag{2}$$

$$A_{CHO}=\frac{TCHO_{PR}}{TCHO_0}\times 100\% \tag{3}$$

式中:$TCOD_{PR}$、TPN_{PR}、$TCHO_{PR}$ 分别为经过碱−热−超声不同预处理方式后污水中各类总有机浓度,mg/L;$TCOD_0$、TPN_0、$TCHO_0$ 分别为污水中各类有机物实际总浓度值,mg/L.

1.4　响应曲面法

在单因素试验基础上,选择热处理温度 T(℃)、碱处理 pH 值以及超声处理时间 t(min)作为自变量,以检测准确度 A_{COD}、A_{PN}、A_{CHO}、Zeta 电位和颗粒平均粒径(MV)为响应值,选择 Box−Behnken 设计(BBD),表 2 给出了试验因素及水平编码.表 4 为 Box−Behnken 设计的 17 种不同的实验组合,此模型在中心点重复 5 次来量化误差.最后使用 Design−Expert 软件对获得的数据进行回归分析,通过方差分析(ANOVA)分析模型的统计显著性并绘制 3D 响应曲面.

表 2　每个因素的实际值和编码值之间的关系

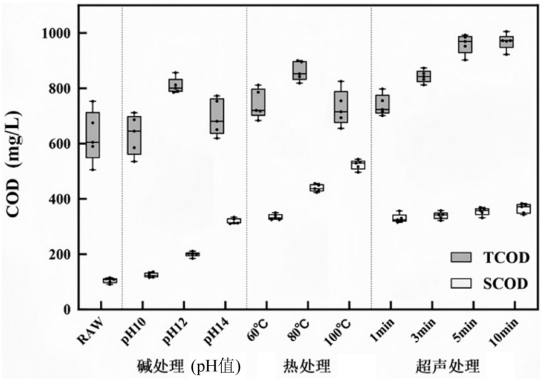
Table 2　The relationship between the actual and coded valuesfor each factor

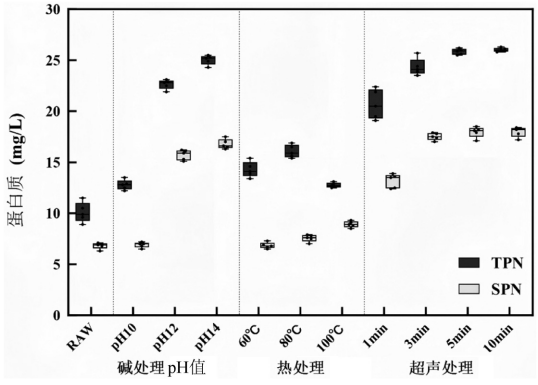
因素	单位	编码	水平		
			−1	0	1
碱处理	−	X_1	10	12	14
热处理	℃	X_2	60	80	100
超声处理	min	X_3	1	3	5

2　结果与讨论

2.1　单因素作用特征及分析

单因素实验结果显示,尽管 COD 及 CHO 的检测规范方法包含消解步骤,但未经预处理的样品检测准确度 A_{COD} 及 A_{CHO} 分别仅为 60.8%和 59.1%.而使用考马斯亮蓝法进行蛋白检测时,由于污水中颗粒蛋白占比较高,染料无法充分于蛋白质结合发生显色反应,检测准确度 A_{PN} 仅为 32.7%.如图 1 及表 3 所示,相较于未处理的样品,经过预处理后的样品 A_{COD}、A_{PN} 及 A_{CHO} 均呈现不同程度的上升,因此,在污水中颗粒有机物检测前进行破碎增溶预处理是十分必要的.





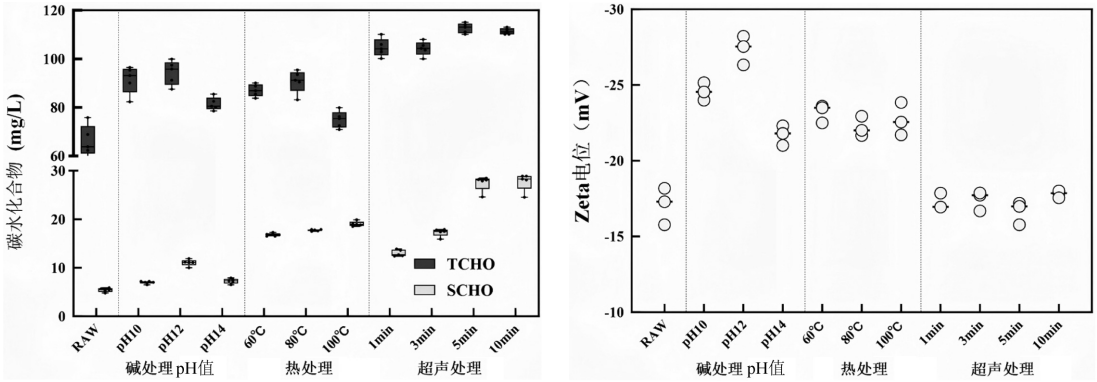


图 1 碱-热-超声单独预处理后检测浓度值及 Zeta 电位变化

Fig.1 Detection of concentration values and zeta potential after separate pretreatment with alkali-thermal-ultrasonic

表 3 单因素作用下各指标检测准确性

Table 3 Accuracy of various indicators detection under single factor effect

处理		TCOD (mg/L)	A_{COD} (%)	RSD (%)
未处理		625.7±93.3	60.8	14.9
碱处理	pH=10	632.9±72.6	61.5	11.5
	pH=12	809.0±28.5	78.6	3.5
	pH=14	695.5±66.0	67.6	9.5
热处理	60℃	743.9±53.3	72.3	7.2
	80℃	862.1±35.3	83.8	4.1
	100℃	728.9±64.8	70.8	8.9
超声处理	1min	738.9±38.4	71.8	5.2
	3min	842.9±22.8	81.9	2.7
	5min	960.6±36.0	93.3	3.7
	10min	968.7±29.7	94.1	3.1
处理		TPN (mg/L)	A_{PN} (%)	RSD (%)
未处理		10.1±1..0	32.7	9.7
碱处理	pH=10	12.8±0.5	41.5	3.8
	pH=12	22.8±0.2	74.2	1.0
	pH=14	25.5±1.0	82.7	3.9
热处理	60℃	14.3±0.8	46.4	5.3
	80℃	16.1±0.6	52.1	3.9
	100℃	12.8±0.2	41.4	1.9
超声处理	1min	20.7±1.4	67.1	7.0
	3min	24.3±0.8	79.0	3.4
	5min	25.9±0.6	84.0	2.3
	10min	26.0±0.2	84.5	0.7
处理		TCHO (mg/L)	A_{CHO} (%)	RSD (%)
未处理		66.1±6.4	59.1	9.6
碱处理	pH=10	91.5±5.7	81.8	6.2
	pH=12	94.4±5.0	84.4	5.3
	pH=14	81.4±2.7	72.8	3.3
热处理	60℃	87.0±2.5	77.8	2.9
	80℃	90.8±4.7	81.2	5.2
	100℃	75.0±3.5	67.1	4.7
超声处理	1min	104.6±3.7	93.6	3.6
	3min	104.3±2.9	93.3	2.8
	5min	109.5±3.1	97.9	2.8
	10min	111.3±1.3	99.6	1.2

对于碱处理,其作为一种常用的污泥预处理技术,已被证明可以有效促进细胞解体、脂质皂化、蛋白水解[14].实验结果也表明 pH=14 时,A_{PN} 已升至 82.7%,41.7%的颗粒蛋白变为溶解态,其对于污水中颗粒蛋白的增溶存在明显优势,且 EEM 图谱中区域Ⅰ&Ⅱ(类芳香蛋白)、区域Ⅳ(微生物副产物)的荧光强度呈下降趋势(图 2),证明碱处理可有效提高蛋白质水解效率,促进考马斯亮蓝的显色反应.并且,碱处理可一定程度上促进部分颗粒有机物的溶解,处理后体系 Zeta 电位由-17.3 降至-25.8 左右.但是,粒径分布特征结合EEM图谱分析结果显示(图3):碱处理后样品粒径集中在70~200μm并呈现双峰特征,且荧光图谱中区域 V(类腐殖酸)和区域Ⅲ(类富里酸)的荧光强度显著下降,这意味着过高的Na^+浓度有可能导致电负性的有机质絮凝聚集,降低总体颗粒物的溶解效率[16],pH 由 12 升至 14 时,A_{COD} 及 A_{CHO} 分别降低了 11.0%和 11.6%.综上所述,碱处理尽管对于蛋白质的增溶具有较强的优势,但需要警惕过量投加药剂后引起的混凝负面影响.

对于热处理,其相较于碱处理更有利于 POM 的溶解,SCOD 由 110.6mg/L 升至 529.6mg/L 且粒径主要分布在 20~80μm.由于污水中含有较多的纤维素及动植物组织,其结构更加致密且稳定,区别于 10min 的碱处理并不能完全破坏其化学键,热处理在此方面表现出更优的效果,60℃时 Zeta 电位降至-23.8.然而,在 EEM 图谱中 100℃情况下,区域Ⅲ(类富里酸)和区域Ⅱ(类芳香蛋白)荧光强度明显下降,且 A_{PN} 和 A_{CHO} 分别由 80℃的 52.1%、81.2%降至 41.4%、67.1%.高温(100℃)会导致蛋白质和多糖分别分解成小分子氨基酸和单糖并发生美拉

德反应,最终生成棕黑色难溶解的大分子类黑素[17].综上所述,尽管热处理可以有效促进颗粒物的破碎溶解,但是需要警惕高温可能导致的有机物变性问题.

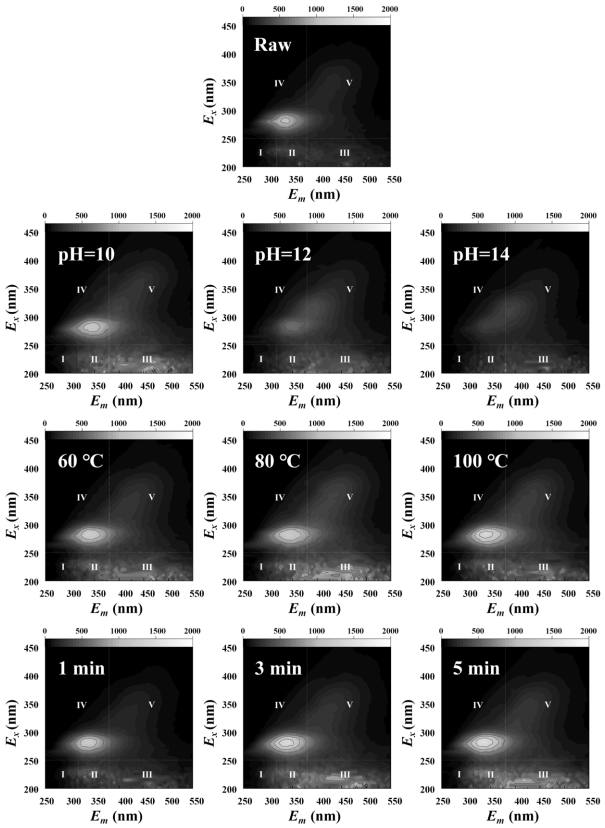


图 2　碱-热-超声单独预处理后 EEM 图谱变化

Fig.2　Changes of EEM after separate pretreatment with alkali-thermal-ultrasonic

对于超声处理,其似乎是一种高效且无靶向作用的物理破碎增溶措施,对 COD、PN 及 CHO 测定并未呈现出明显特异性,检测准确度随超声作用时间增加而上升,5min 时分别达到 93.3%、84.0%及 97.9%,且时间超过 5min 会出现饱和效应.结合粒径分布、Zeta 电位及 EEM 综合分析显示:超声处理可有效降低颗粒尺寸,增加体系内 0.1~10μm 的颗粒占比,并且对于颗粒有机物的性质无明显影响.

单因素实验结果阐明,碱、热、超声预处理均可促进颗粒有机物破碎溶解,提高污水样品检测准确性,但各方式作用效果不尽相同.超声处理普适性最强,只需控制合适的能量密度及时间,即可有效实现 POM 破碎增溶;碱及热处理效果次之,碱处理作为颗粒蛋白检测的预处理措施较为高效,热处理需要考虑高温情况下的有机质变性问题,温度控制在 80℃左右较为合适.

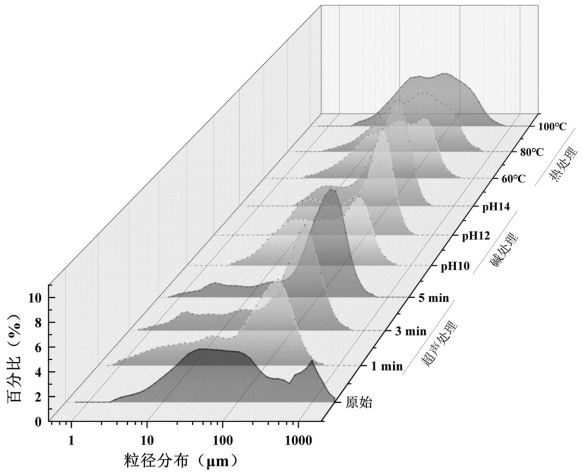


图 3　碱-热-超声单独预处理后粒径分布特征

Fig.3　Characteristicsof PSD after separate pretreatment with alkali-thermal-ultrasonic

2.2　多因素作用特征及分析

为了对预处理参数条件进一步优化,明确多措施耦合条件下的作用效能和机制,进行了响应曲面优化试验.以 X_1(碱处理 pH 值)、X_2(热处理温度)、X_3(超声处理时间)为自变量,A_{COD}、A_{PN}、A_{CHO}、Zeta 电位和颗粒平均粒径(MV)为响应值设计试验,共进行 17 组试验,结果见表 4.对试验结果进行响应面分析,可以得到响应值和 3 个因素的二阶回归模型,其二阶回归模型见公式(4)~(7).

$$A_{COD}=96.10+6.05A+3.43B+5.50C-7.50AB+0.75AC+2.40BC-14.50A^2-10.00B^2+1.35C^2 \quad (4)$$

$$A_{PN}=91.40+14.46A-2.65B-0.71C-0.85AB-0.43AC-2.10BC-10.46A^2-1.79B^2+0.54C^2 \quad (5)$$

$$A_{CHO}=93.20-3.25A-2.50B+5.55C-3.30AB+0.55AC-3.40BC+1.47A^2-3.68B^2-3.82C^2 \quad (6)$$

$$Zeta=-26.65+2.70A-0.39B-1.06C-1.38AB+2.22AC-0.30BC+4.84A^2+0.38B^2-0.72C^2 \quad (7)$$

从表 5 分析结果可知,模型的 P 值均低于 0.01,另外模型的 R^2 分别为 0.965、0.988、0.974 及 0.9282,以上数据说明模型与实际情况符合度较高、误差较小,能反映各因素与响应值之间的关系.F 检验结果表明,X_1、X_2、X_3 三个因素均是显著的模型项(P<0.05),但对 A_{COD}、A_{PN}、A_{CHO} 和 Zeta 电位的影响顺序不同.

对于 A_{COD},X_1(碱处理)>X_3(超声处理)>X_2(热处理);对于 A_{PN},X_1(碱处理)>>X_2(热处理)>X_3(超声处理);对于 A_{CHO},X_3(超声处理)>>X_1(碱处理)>X_2(热处理);对于 Zeta 电位,X_1(碱处理)>>X_3(超声处理)>X_2(热处理).此外,回归方程中 X_1、X_2、X_3 系数大小与正负情况也与单因素实验结果相印证.

表 4 BBD 实验设计因素及结果

Table 4 TestdesignfactorsandresponseresultsofBBD

编号	变量编码值			响应值				
	X_1	X_2	X_3	A_{COD} (%)	A_{PN} (%)	A_{CHO} (%)	Zeta (mV)	MV (μm)
1	12	80	3	96.22	91.53	93.22	−26.28	103.5
2	14	80	1	79.43	95.56	82.89	−21.99	101.7
3	14	100	3	77.37	88.96	80.79	−17.64	122.0
4	12	80	3	96.12	91.43	93.52	−26.55	104.5
5	12	80	3	95.75	92.01	93.88	−26.66	103.9
6	10	80	1	72.06	66.04	87.73	−20.47	110.6
7	10	60	3	50.81	67.60	94.63	−27.69	119.1
8	12	60	5	87.56	91.56	97.36	−27.33	75.54
9	10	80	5	84.96	68.17	97.72	−27.50	103.1
10	12	80	3	96.78	91.73	92.98	−26.69	104.3
11	12	60	1	84.80	91.62	79.47	−26.31	119.8
12	14	80	5	95.33	96.11	95.13	−20.15	99.1
13	12	80	3	97.02	91.69	93.58	−26.65	104.3
14	12	100	5	94.92	84.47	85.06	−28.27	99.4
15	14	100	3	77.04	61.64	96.67	−17.94	150.1
16	12	100	1	82.45	92.90	80.82	−26.04	164.8
17	14	60	3	81.21	98.40	91.92	−17.05	157.5

图 4 展示了 COD 检测准确度(A_{COD})与双因素交互作用的响应关系.X_1X_2 交互作用下,响应面和等高线存在最高点,F 值证明其二者交互作用显著,说明单因素试验所选范围合理.而 X_3(超声处理)与 X_1(碱处理)、X_2(热处理)均无显著相关性.在多因素交互作用下,超声处理始终为提高样品均质化程度提供贡献,A_{COD} 随着处理时间不断上升.而碱处理和热处理均存在极值点,分别在 pH=13、温度 80℃左右.通过 Design-Expert 对方程求最优值,得出最佳预处理条件为:X_1=12.31、X_2=90.54℃、X_3=4.93min,理论上 A_{COD} 可达 102.99%.

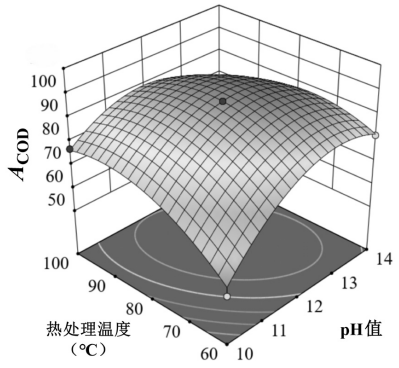
图 5 展示了 PN 检测准确度(A_{PN})与双因素交互作用的响应关系.结果显示,X_1X_2、X_1X_3、X_2X_3 的 F 值分别为 0.75、0.19 及 4.58,P 值均大于 0.05,各因素之间并未出现明显的交互作用.并且 X_1 的 F 值高达 434.1,这与单因素结果一致.响应曲面图表明,A_{PN} 与 X_1 存在极强线性关系,X_2 与 X_3 仅起到辅助作用,并且过高的温度和长时间的超声处理耦合作用下甚至会对颗粒蛋白测定起到负面影响,其源于超声破碎降低了蛋白粒径,增大了蛋白质与热环境的接触面积,从而引发蛋白质变性.通过 Design-Expert 对方程求最优值,得出最佳预处理条件为:X_1=13.12、X_2=61.58℃、X_3=4.73min,理论上 A_{PN} 可达 98.84%.

表 5 响应曲面方差分析结果

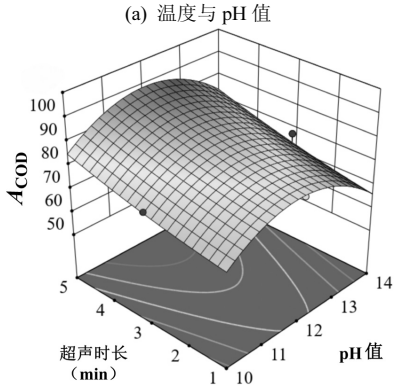
Table 5 Response surface analysis of variance results

变量	来源	平方和	自由度 df	F 值	P 值	显著性
A_{COD}	模型	2253.34	9	21.18	0.0003	**
	A	292.82	1	24.77	0.0016	**
	B	93.85	1	7.94	0.0259	*
	C	242.00	1	20.47	0.0027	**
	AB	225.00	1	19.03	0.0033	**
	AC	2.25	1	0.19	0.6758	
	BC	23.04	1	1.95	0.2054	
	A^2	885.26	1	74.89	<0.0001	**
	B^2	421.05	1	35.62	0.0006	**
	C^2	7.67	1	0.65	0.4469	
A_{PN}	模型	2238.88	9	64.54	<0.0001	**
	A	1673.31	1	434.10	<0.0001	**
	B	56.18	1	14.57	0.0066	**
	C	4.06	1	1.05	0.3388	
	AB	2.89	1	0.75	0.4152	
	AC	0.72	1	0.19	0.6781	
	BC	17.64	1	4.58	0.0697	
	A^2	460.90	1	119.57	<0.0001	**
	B^2	13.45	1	3.49	0.1040	
	C^2	1.22	1	0.32	0.5918	
A_{CHO}	模型	601.72	9	28.92	0.0001	**
	A	84.50	1	36.56	0.0005	**
	B	50.00	1	21.63	0.0023	**
	C	246.42	1	106.61	<0.0001	**
	AB	43.56	1	18.85	0.0034	**
	AC	1.21	1	0.52	0.4928	
	BC	46.24	1	20.00	0.0029	**
	A^2	9.16	1	3.96	0.0868	
	B^2	56.87	1	24.60	0.0016	**
	C^2	61.60	1	26.65	0.0013	**
Zeta	模型	196.35	9	10.06	0.0030	**
	A	58.21	1	26.76	0.0013	**
	B	1.19	1	0.54	0.4843	
	C	8.90	1	4.09	0.0827	
	AB	7.65	1	3.51	0.1030	
	AC	19.67	1	9.04	0.0197	*
	BC	0.37	1	0.17	0.6939	
	A^2	98.50	1	45.29	0.0003	**
	B^2	0.60	1	0.27	0.6163	
	C^2	2.17	1	1.00	0.3509	

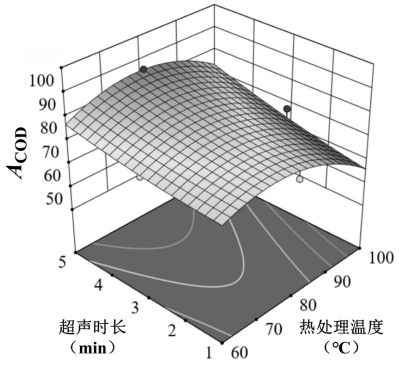
注: *表示<0.05,显著;**表示<0.01,极显著.



(a) 温度与 pH 值



(b)超声时间与 pH 值

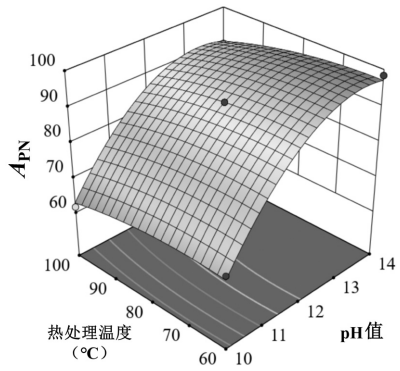


(c)超声时间与温度

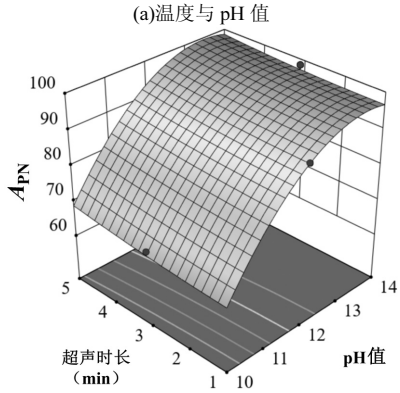
图 4　三因素交互作用下 A_{COD} 的变化趋势

Fig.4　The trend of A_{COD} under the interaction of three factors

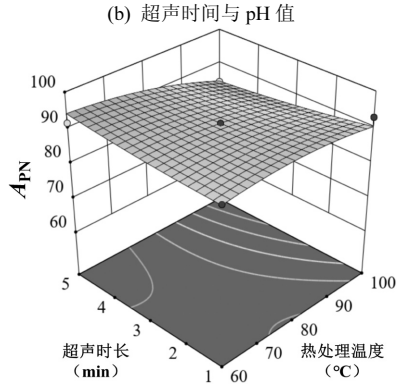
图 6 展示了 CHO 检测准确度(A_{CHO})与双因素交互作用的响应关系.结果显示,X_1X_2 及 X_2X_3 之间存在明显交互作用,但 X_1X_3 的 P 值远高于 0.05,无明显相关性.这主要与污水中纸张纤维素和食物残渣中碳水化合物的物化特征相关,这些大颗粒有机物具有较高的结晶度,且糖苷键相较于肽键和脂键具有更高的键能[6].无法通过简单的短时化学碱处理实现破碎增溶,需要超声及加热的物理破解方式降低颗粒尺寸,从而增大比表面积,在此基础上发挥碱溶的化学断键作用.因此,尽管 F 检验证明 X_1、X_2、X_3 均是显著的模型项,但双因素交互作用仍存在明显差异.通过 Design−Expert 对方程求最优值,得出最佳预处理条件为:X_1=10.10、X_2=79.92℃、X_3=4.45min,理论上 A_{CHO} 可达 99.41%.



(a)温度与 pH 值



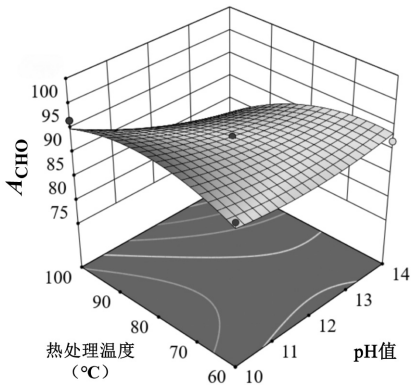
(b) 超声时间与 pH 值



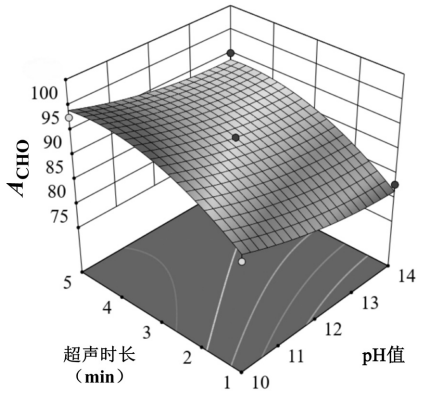
(c) 超声时间与温度

图 5　三因素交互作用下 A_{PN} 的变化趋势

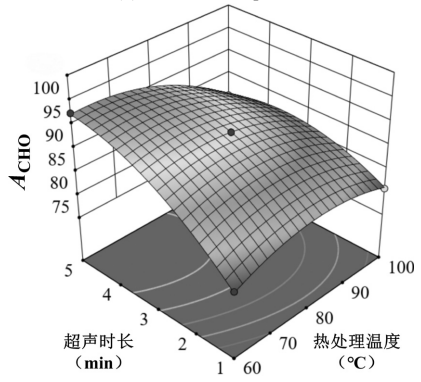
Fig.5　The trend of A_{PN} under the interaction of three factors



(a) 温度与 pH 值



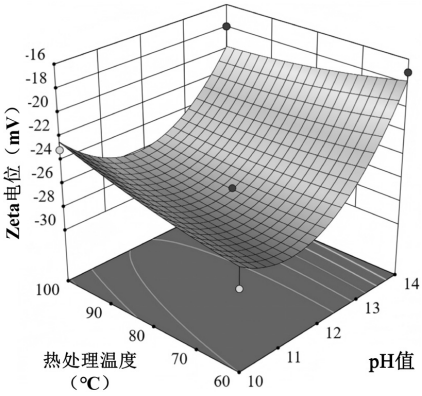
(b) 超声时间与 pH 值



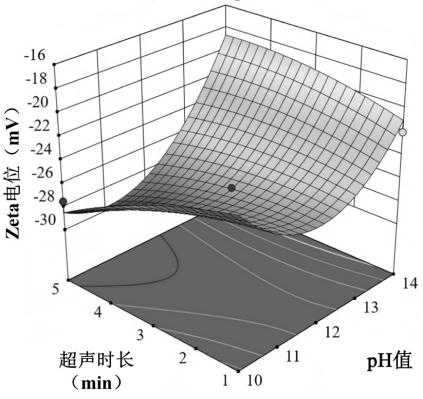
(c) 超声时间与温度

图 6 三因素交互作用下 A_{CHO} 的变化趋势

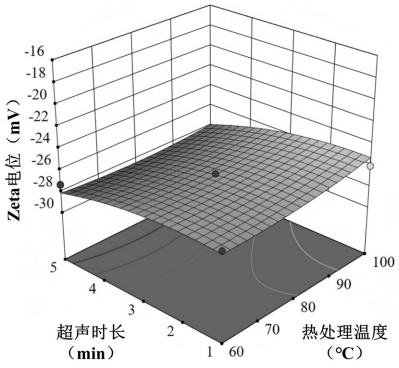
Fig.6 The trend of A_{CHO} under the interaction of three factors



(a) 温度与 pH 值



(b) 超声时间与 pH 值



(c) 超声时间与温度

图 7 三因素交互作用下 Zeta 电位的变化趋势

Fig.7 The trend of zeta potential under the interaction of three factors.

图 7 展示了 Zeta 电位与双因素交互作用的响应关系.结果显示,X_1 是 Zeta 电位的主要影响因素,P 值 0.0013,具有极显著关联性.X_1X_3 之间存在弱相关,其余无明显相关性.这意味着在使用多维协同预处理方法实现污水颗粒物破碎增溶过程中,pH 值是控制悬浊液体系稳定的关键参数.由于污水中有机颗粒表面多携带负电基团,在破碎增溶过程中颗粒粒径降低、表面积增大,体系 Zeta 电位降低、稳定性增加,提高了悬浊液的均质化程度.但不同于超声破碎与热水解仅促进颗粒破碎增溶,将 NaOH 引入悬浊液体系,在低浓度下其使有机物表面化学键断裂促进水解,在高浓度下中和颗粒表面负电,使颗粒聚集沉降,悬浊液均质化被破坏.实验结果显示:在 pH 值由 10 升至 12 过程中,主要发挥的是“破碎增溶”作用;在 pH 值由 12 升至 14 过程中,主要发挥的是“混凝沉降”作用.

2.3 优化方法适用性验证

为了进一步验证碱-热-超声联合预处理方法的实际适用性,首先以 A_{COD}、A_{PN}、A_{CHO} 最大值为求解目标,在软件中获得最优解为 X_1=13.3、X_2=66.5℃、X_3=5.0min,对应准确度分别为 96.1%、98.7%及 97.5%.在此最佳条件下,分别取西安市某污水管网首端污水、某污水处理厂粗格栅前污水及生化池出水作为验证对象,检测各样品的实际数值、未处理检测数值及优化处理检测数值,如表 6 所示.

由于 3 组实际污水样品水质特征差距较大,未经预处理直接进行检测的准确度存在明显区别,整体呈现出 $A_{首端污水}<A_{末端污水}<A_{生化池出水}$.这主要是因为污水在管道输运和污水厂处理过程中会发生沉淀、破碎和生化代谢,颗粒含量降低且向低聚体和溶解态

转变[5-6],其物化特性更有利于标准检测方法的消解,降低因大颗粒物质引起的光学检测误差.按照模型提供的预处理最优条件对三组样品进行优化处理后,其检测数值准确性均大于 90%,证明此碱-热-超声联合预处理方法具有较好的普适性.综上所述,本研究得出的破碎增溶方法及相关参数,解决了污水 POM 检测误差大、消解耗时长的问题,样品预处理耗时低于 30min 且可操作性高,可以作为一检测预处理优化方法应用于相关研究.

表 6　实际污水验证

Table 6　Actual sewage verification

污水来源		管网首端	管网末端(格栅前)	生化池出水
实际数值(mg/L)	$TCOD_0$	1052.1±56.6	452.6±39.5	55.0±4.6
	TPN_0	59.6±5.2	36.4±4.4	6.7±0.5
	$TCHO_0$	295.7±20.5	64.4±3.6	11.0±1.1
未处理检测数值(mg/L)	TCOD	520.0±36.6	334.0±20.8	46.2±3.9
	TPN	24.9±3.2	18.8±2.5	4.9±0.4
	TCHO	150.3±21.3	49.1±3.7	10.1±0.9
	A_{COD}(%)	49.4±3.5	73.8±4.6	84.0±7.1
	A_{PN}(%)	41.8±5.4	51.6±6.8	73.1±6.0
	A_{CHO}(%)	50.8±7.2	76.2±5.7	91.8±8.2
优化处理检测数值(mg/L)	TCOD	998.0±35.6	434.0±15.6	54.9±3.8
	TPN	55.8±2.8	34.2±2.2	6.4±0.3
	TCHO	286.7±19.5	60.1±4.1	10.9±0.9
	A_{COD}(%)	94.9±3.4	95.9±3.4	99.8±6.9
	A_{PN}(%)	93.6±4.7	94.0±6.0	95.5±4.5
	A_{CHO}(%)	97.0±6.6	93.3±6.4	99.1±8.2

3　结论

3.1　污水颗粒有机物的测定有必要采用碱-热-超声及其耦合的预处理措施,实现POM破碎增溶,以提高样品的均质化程度,降低基于朗博-比尔定律的光度法检测误差.

3.2　通过 RSM 模型优化获得最佳工艺条件为 pH=13.3、T= 66.5℃、t=5min,该条件下 TCOD、TPN、TCHO 的检测准确度提升至 96.1%、98.7%及 97.5%.

3.3　破碎增溶方法适用于管网首端污水、污水厂进水、生化池出水等多场景下的污水颗粒有机物检测,可有效缩短检测时间、可操作性高,具有较好普适性.

参考文献：

[1] Levine A D, Tchobanoglous G, Asano T. Size distributions of particulate contaminants in wastewater and their impact on treatability [J]. Water Research, 1991,25(8):911-922.

[2] Ravndal K T, Opsahl E, Bagi A, et al. Wastewater characterisation by combining size fractionation, chemical composition and biodegradability [J]. Water Research, 2018,131:151-160.

[3] Huang M H, Li Y M, Gu G W. Chemical composition of organic matters in domestic wastewater [J]. Desalination, 2010,262(1-3):36-42.

[4] Zhang Z, Liu B, Chen W, et al. Enhancing sewer low-loss transportation by food waste microencapsulation treatment: dual suppression of organic leaching and biofilm architecture-function for mitigating hazardous gases and blockage risks [J]. Water Research, 2025,282:123749.

[5] Gao Y, Shi X, Jin X, et al. A critical review of wastewater quality variation and in-sewer processes during conveyance in sewer systems [J]. Water Research, 2023,228:119398.

[6] Tran N H, Ngo H H, Urase T, et al. A critical review on characterization strategies of organic matter for wastewater and water treatment processes [J]. Bioresource Technology, 2015,193:523-533.

[7] Cheng X, Tang J, Chen Y, et al. Advancements in rapid on-site detection of chemical oxygen demand: insights into sensing mechanisms and practical applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2025,507:160542.

[8] Lepot M, Torres A, Hofer T, et al. Calibration of UV/vis spectrophotometers: A review and comparison of different methods to estimate TSS and total and dissolved COD concentrations in sewers, WWTPs and rivers [J]. Water Research, 2016,101:519-534.

[9] 唐　建,邱忠平,海维燕,等.城市生活垃圾中纤维素含量测定方法优化 [J]. 环境工程学报, 2011,5(11):2615-2618.
Tang J, Qiu Z P, Hai W Y, et al. Optimization of determination conditions for cellulose content of municipal solid waste [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011,5(11):2615-2618.

[10] 徐慧敏,秦卫华,何国富,等.超声联合热碱技术促进剩余污泥破解的参数优化 [J]. 中国环境科学, 2017,37(9):3431-3436.
Xu H M, Qin W H, He G F, et al. Optimization of combined ultrasonic and thermo-chemical pretreatment of waste activated sludge for enhanced disintegration [J]. China Environmental Science, 2017,37(9): 3431-3436.

[11] Liu X, Liu H, Chen J, et al. Enhancement of solubilization and acidification of waste activated sludge by pretreatment [J]. Waste Management, 2008,28(12):2614-2622.

[12] Lee H S, Hur J, Shin H S. Enhancing the total organic carbon measurement efficiency for water samples containing suspended solids using alkaline and ultrasonic pretreatment methods [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020,90:20-28.

[13] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [M]. 23 rd ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2017.

[14] Xiao K, Zhou Y. Protein recovery from sludge: A review [J]. Journal of Cleaner Production, 2020,249:119373.

[15] GB/T 15672-2009　食用菌中总糖含量的测定 [S].
GB/T 15672-2009　Determination of total saccharide in edible mushroom [S].

[16] Gao J, Wang Y, Yan Y, et al. Ultrasonic-alkali method for synergistic breakdown of excess sludge for protein extraction [J]. Journal of Cleaner Production, 2021,295:126288.

[17] Yang N, Yang S, Yang L, et al. Exploration of browning reactions during alkaline thermal hydrolysis of sludge: maillard reaction, caramelization and humic acid desorption [J]. Environmental Research, 2023,217:114814.

作者简介：任昱杰(1997-),男,河南郑州人,西安建筑科技大学博士研究生,主要研究方向为污水管道颗粒物迁移转化机制及调控措施.发表论文 6 篇.renyujie@xauat.edu.cn.