

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.13.007

东江下游DOM特征及应急深度处理工艺运行效果

彭睿¹, 周建峰², 樊金华¹, 张文艺¹, 石宇豪¹

(1. 深圳市深水龙华水务有限公司, 广东 深圳 518110; 2. 深圳职业技术大学 材料与环
境工程学院, 广东 深圳 518107)

摘要: 以东江下游水体为研究对象,采用平行因子分析、三维荧光光谱参数分析方法确定其溶解性有机物(DOM)的组分和特性;通过粉末活性炭预处理-臭氧-生物活性炭工艺与常规处理工艺各工段出水指标(UV₂₅₄、荧光物质、COD_{Mn}、COD、消毒副产物生成势)的对比,探究粉末活性炭预处理-臭氧-生物活性炭工艺的优势。结果表明,东江下游水体中的DOM主要由类腐殖质、类酪氨酸组成,兼具陆源和自生源双重特性。与常规处理工艺相比,粉末活性炭预处理-臭氧-生物活性炭工艺对UV₂₅₄、荧光物质、COD_{Mn}、COD、消毒副产物生成势的去除率分别提高了27.1~29.7、68.9~81.1、25.0~25.1、25.4~37.2、28.3~29.8个百分点。

关键词: 东江下游水源水; 溶解性有机物; 深度处理工艺; 粉末活性炭; 消毒副产物; 三维荧光光谱; 平行因子分析

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)13-0049-06

DOM Characteristics in Lower Dongjiang River and Performance of an Emergency Advanced Treatment Process

Peng Rui¹, Zhou Jianfeng², Fan Jinhua¹, Zhang Wenyi¹, Shi Yuhao¹

(1. Shenzhen Shenshui Longhua Water Co. Ltd., Shenzhen 518110, China; 2. School of Material and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic University, Shenzhen 518107, China)

Abstract: This study took the water body in the lower reaches of the Dongjiang River as the research object. Parallel factor analysis (PARAFAC) and three-dimensional excitation-emission matrix (3D-EEM) fluorescence spectroscopy parameter analysis were employed to determine the components and characteristics of dissolved organic matter (DOM). By comparing the effluent indices (UV₂₅₄, fluorescent substances, COD_{Mn}, COD, and disinfection by-products formation potential) at each treatment unit between the powdered activated carbon (PAC) pretreatment-ozone-biological activated carbon (BAC) process and a conventional treatment process, the advantages of the PAC pretreatment-ozone-BAC process were investigated. The results showed that DOM in the lower reaches of the Dongjiang River mainly consisted of humic-like substances and tyrosine-like substances, exhibiting characteristics of both terrestrial and autochthonous sources. Compared with the conventional treatment process, the PAC pretreatment-ozone-BAC process achieved increases in removal rates for UV₂₅₄, fluorescent substances, COD_{Mn}, COD, and disinfection by-products formation potential by 27.1~29.7 percentage points, 68.9~81.1 percentage points, 25.0~25.1 percentage points, 25.4~37.2 percentage points, and 28.3~29.8 percentage

points, respectively.

Keywords: source water of the lower Dongjiang River; dissolved organic matter; advanced treatment process; powdered activated carbon; disinfection by-products; three-dimensional excitation-emission matrix (3D-EEM); parallel factor analysis (PARAFAC)

溶解性有机物(DOM)是自然水体中有机物的重要组成部分,其组成复杂,主要包括多糖、蛋白质、腐殖质、脂质和小分子有机酸等。在国家及地方的部分标准中,通常以高锰酸盐指数(COD_{Mn})、化学需氧量(COD)、 UV_{254} 等来描述水体中有机物的综合情况。此外,还可通过紫外-可见吸收光谱、三维荧光光谱、稳定同位素、生物标志物以及傅里叶变换离子回旋共振质谱等技术对水体中的DOM进行表征^[1]。研究表明,DOM的组成和特性会显著影响水厂出水的消毒副产物(DBPs)生成种类和浓度,DOM易与氧化剂(如氯、氯胺、溴或碘)反应生成具有“三致”危害的DBPs^[2]。在国内大部分水厂使用次氯酸钠、液氯作为消毒剂的背景下,含有较高不饱和度与芳香性的DOM易通过加成反应生成氯化消毒副产物(Cl-DBPs),饱和度较高的DOM则更倾向于通过取代反应生成Cl-DBPs^[3]。

东江是珠江水系的三大主要干流之一,其下游段是惠州、东莞、深圳和香港等重要城市的关键饮用水源。该水源为典型的微污染水体,研究东江下游水体中DOM的组成和特性,以及不同工艺对水体中DOM的去除效果,对保障居民生活饮用水水质安全具有重要意义。相比常规工艺,深度处理工艺的主要优势在于对水体中有机污染物的有效去除。由于水体中的有机物成分复杂,浓度较低的有机物即可造成较大的公共安全事件。在水厂实际运行过程中,通常难以通过具体某项有机物指标的去除率来评价深度处理工艺的优势。

本研究聚焦东江下游水体,采用平行因子分析(PARAFAC)确定东江下游水体中DOM的组分,通过荧光光谱参数分析DOM性质。在此基础上,分别采用常规工艺、粉末活性炭预处理-臭氧-生物活性炭工艺对该水源水进行处理,通过分析各工艺段出水 UV_{254} 、荧光物质、 COD_{Mn} 、COD、消毒副产物生成势等关键有机物指标的变化情况,研究两种工艺对水体中DOM的去除效果,旨在为东江下游水源水厂处理工艺的调整提供参考。

1 工艺流程和分析方法

1.1 工艺流程

G1水厂设计供水能力为 $15 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,于2006年投产运行;G2水厂设计供水能力为 $15 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,于2015年投产运行;后续工艺改造中,两座水厂共用一套深度处理工艺,即下向流臭氧活性炭工艺,该工艺于2024年投产运行。总体工艺流程如图1所示。两座水厂的水源水均取自东江下游,为同一水源。在2025年1—4月期间,水源水各项指标如下:水温为 $14.7 \sim 25.1^\circ\text{C}$,pH为 $7.10 \sim 8.06$,浊度为 $1.21 \sim 11.1 \text{ NTU}$, COD_{Mn} 为 $1.26 \sim 2.42 \text{ mg/L}$,总磷为 $0.02 \sim 0.03 \text{ mg/L}$,总氮为 $0.98 \sim 1.21 \text{ mg/L}$,氨氮为 $0.02 \sim 0.11 \text{ mg/L}$,溶解氧为 $6.39 \sim 10.19 \text{ mg/L}$ 。

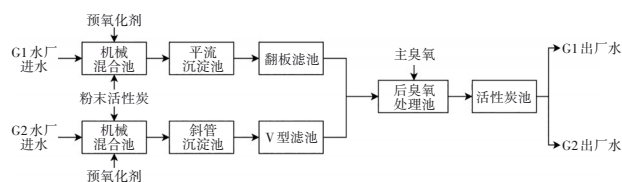


图1 水厂工艺流程

Fig.1 Process flow of water treatment plants

在预氧化工段,两水厂均投加 0.25 mg/L 高锰酸钾、 1.3 mg/L 次氯酸钠和 0.5 mg/L 预臭氧。两水厂均采用碱铝作为混凝剂,投加量(以 Al_2O_3 计)为 $1.6 \sim 1.8 \text{ mg/L}$,均使用网格絮凝池。G1水厂采用平流沉淀池,停留时间为 1.8 h ,砂滤池采用翻板滤池,滤料厚度为 1.35 m ,反冲洗周期为 2 d ;G2水厂采用斜管沉淀池,停留时间为 1 h ,砂滤池采用V型滤池,滤料厚度为 1.05 m ,反冲洗周期为 2 d 。主臭氧投加量为 1.0 mg/L ,臭氧接触时间为 17 min 。炭滤池滤料为煤质柱状炭,滤料厚度为 1.57 m ,滤速为 10.2 m/h ,反冲洗周期为 4 d 。活性炭的碘吸附值为 651 mg/g ,亚甲基蓝吸附值为 133 mg/g ,强度为 90% 。

在试验前,关闭两座水厂预臭氧的投加,以砂滤池出水作为常规处理工艺的出水进行分析。为模拟应急处理工况,两座水厂完全启用深度处理工艺(开启预臭氧投加和主臭氧投加,水样经过炭滤

池处理)期间,额外在各自的机械混合池中添加10 mg/L煤质粉末活性炭,G1和G2水厂的粉末活性炭接触时间分别为120、80 min。

1.2 分析项目及方法

COD_{Mn}:酸性高锰酸钾滴定法;COD:重铬酸钾消解分光光度法;UV₂₅₄:水样经0.45 μm滤膜过滤后,采用紫外-可见分光光度计测定;消毒副产物生成势:在水样中加入次氯酸钠20 mg/L(以有效氯计),在暗处密封培养72 h后使用抗坏血酸终止反应,使用吹扫捕集/气相色谱-质谱联用法测定水中DBPs浓度,以DBPs生成量表征DBPs生成势;三维荧光光谱:使用日立F7000荧光光度计进行测定;PARAFAC:使用Matlab中的drEEM工具包进行建模,将三维荧光光谱由复杂光源分解为单个荧光光源,同时去除水的瑞利散射和拉曼散射区域的原始数据,模型非负性约束,通过拆半分析以及随机初始化解分析确定荧光组分数;三维荧光光谱参数:由三维荧光光谱原始数据计算获得。

2 结果与讨论

2.1 DOM的组分分析

试验于2025年4月23日开始,每隔2 h对水源水进行采样,共采集20个样品。对这20个样品进行三维荧光光谱检测,经PARAFAC分析,获得2个荧光组分。其中,C1组分($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=235\text{ nm}/410\text{ nm}$)为类腐殖质,其来源可能是陆生森林或湿地环境^[4];C2组分($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=225、275\text{ nm}/315\text{ nm}$)为类酪氨酸,可能是源于植物新鲜降解的酪氨酸类有机物(如植物浸出液等),雨水、废水中较少检出该组分^[5]。两种DOM荧光组分及其最大激发/发射波长分布见图2。采用各组分的荧光强度(F_{max})之比,表示不同组分间的相对含量,计算得到C1和C2组分的平均含量分别为41.8%和58.1%。

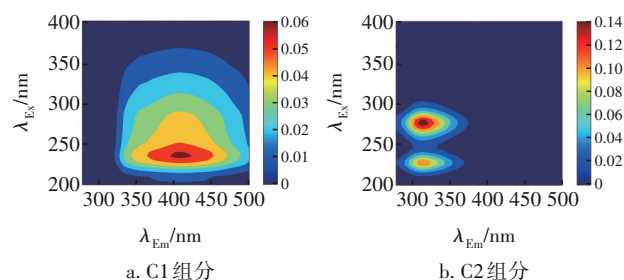


图2 DOM荧光组分及其最大激发/发射波长分布

Fig.2 DOM fluorescence components and maximum excitation/emission wavelength distribution

2.2 DOM的三维荧光光谱参数分析

对20个水源水样品的三维荧光光谱原始数据进行计算,得到荧光指数(FI)为1.63、自生源指数(BIX)为1.07、腐殖化指数(HIX)为1.33。据此可认为该水源水的腐殖化程度处于较低的状态,腐殖质主要由陆源C1组分贡献。C2组分具有极高的生物可利用性,植物浸出液来源的C2组分几乎可被完全降解,降解率可达96%^[5]。由于C2组分的存在,且相对含量较高,致使该水源水的自生源指数较高,水体易因微生物的生理活动而自发产生污染源。C1和C2组分的综合影响使得水体中的DOM呈现兼具陆源输入和内源释放的双重特性。

2.3 各处理工艺单元出水水质变化

2.3.1 UV₂₅₄和DOM荧光强度变化

各处理工艺单元出水UV₂₅₄的变化如图3所示。在常规处理工艺中,G1和G2水厂对UV₂₅₄的去除率分别为64.2%和65.5%。在粉末活性炭预处理-臭氧-生物活性炭工艺中,预氧化中的臭氧及其他强氧化剂对水体中含有共轭双键或苯环的有机物具有良好的去除效果,使得UV₂₅₄在预臭氧工段已经有明显的降低,G1和G2水厂在预臭氧工段对UV₂₅₄的去除率已分别达到86.9%和85.7%;在主臭氧工段,水体中含有共轭双键或苯环的有机物进一步被臭氧破坏,致使UV₂₅₄在该工段中吸光值为0,去除率达到100%;再经后续炭滤处理后,UV₂₅₄略有增加,最终G1和G2水厂对UV₂₅₄的去除率可分别达到91.3%和95.2%,相比常规处理工艺分别提高了27.1和29.7个百分点。

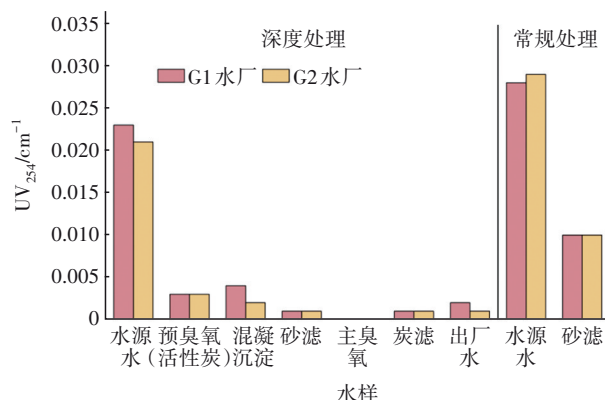


图3 各处理工艺单元出水UV₂₅₄的变化

Fig.3 Change in UV₂₅₄ of effluent from each treatment process unit

荧光区域积分方法(FRI)由Chen等^[6]在2003年

提出,将三维荧光的投影图像分为5个区域,分别代表5种不同类型的有机物。通过计算这些区域的标准体积积分,可以评估水厂对非共振荧光有机物的去除效果^[7]。通过对比发现,G1和G2水厂各工艺单元出水的三维荧光光谱变化规律高度一致,并未因两厂沉淀池和滤池类型差异而受到影响。因此,以G1水厂为代表进行分析,结果见图4。可知,水源水中有两个明显的荧光峰,主要在区域Ⅱ与Ⅳ中,可认为该水源水中荧光物质主要由微生物代谢产物组成,侧面反映出该水源水自生源较强的特点,与2.2节的结论一致。

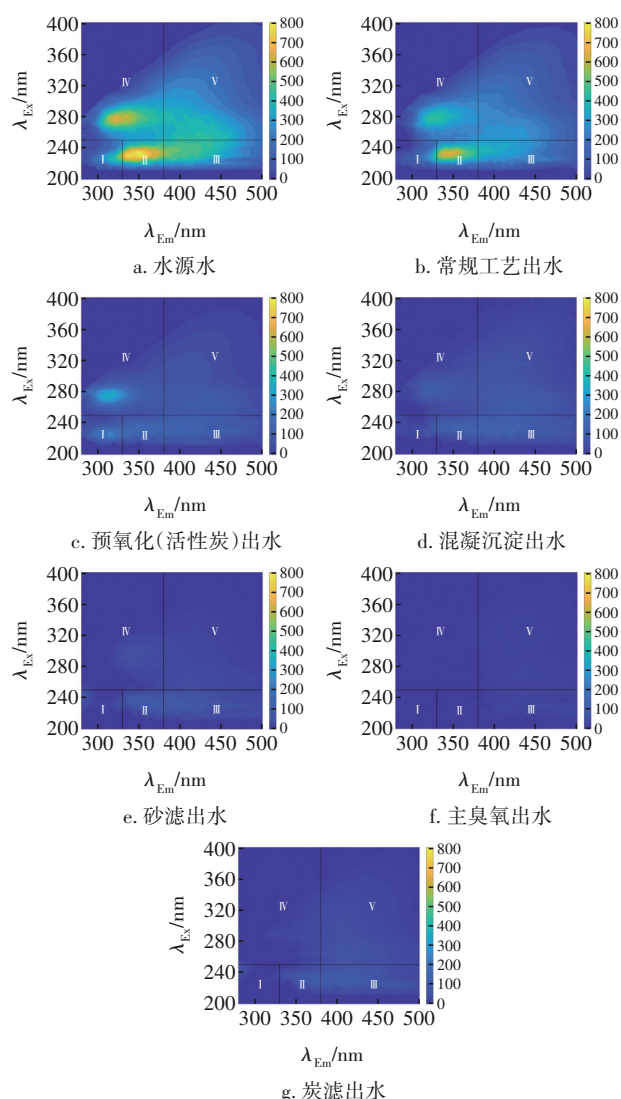


图4 各处理工艺单元出水的三维荧光光谱变化

Fig.4 Changes in 3D-EEM spectra of effluent from each treatment process unit

在常规处理工艺条件下,水厂对水中荧光物质的去除能力较为有限,G1水厂对5个区域荧光物质

的去除率分别为36.4%、24.1%、33.6%、28.9%、32.6%,总体去除率为29.8%。在粉末活性炭预处理-臭氧-生物活性炭工艺条件下,预氧化剂中对荧光物质起主要去除作用的是臭氧。G1水厂在预臭氧工段即可有效去除水中荧光物质,对5个区域荧光物质的去除率已分别达到51.4%、78.9%、74.3%、70.3%、77.6%,总体去除率为72.7%。在平流沉淀池中,水中荧光物质与粉末活性炭进行了更充分的接触,至沉淀池末端,G1水厂对水中荧光物质的总体去除率提高了10.2%。再经砂滤池处理后,水中荧光物质的总体去除率提高了8.3%。在主臭氧工段,臭氧可进一步氧化、破坏荧光物质的结构,提高荧光物质的去除率,经过此工段后,水中荧光物质的总体去除率达到了98.7%。再经炭滤池处理时,其中的生物膜释放了部分有机物进入水体中,故 UV_{254} 和水中DOM荧光强度均有所提高。总体而言,与常规工艺相比,粉末活性炭预处理-臭氧-生物活性炭工艺使G1和G2水厂对荧光物质的去除率分别提高了68.9和81.1个百分点,去除效果远优于常规工艺。

前人的常规工艺-臭氧/活性炭中试结果表明^[8],若无预氧化工艺段,砂滤池出水的三维荧光区域积分总体去除率仅为10.35%,主臭氧工段会面临更大的有机物去除压力。因此,建议水厂应积极启用预臭氧工段。若水厂在水源处发现水体的荧光区域积分较大,应根据预臭氧出水的三维荧光区域积分动态调整包括臭氧在内的各类预氧化剂的投加量。

2.3.2 COD_{Mn} 、COD的变化

在 COD_{Mn} 和COD的检测中,粉末活性炭易与高锰酸钾、重铬酸钾反应,进而影响测定结果。在沉淀池末端处,水体中粉末活性炭已完全沉淀,以此处的水样检测结果反映预臭氧、粉末活性炭、混凝沉淀3个工段对 COD_{Mn} 和COD的综合去除效果,具体如图5所示。在常规处理工艺中,G1水厂对 COD_{Mn} 与COD的去除率分别为38.1%和38.9%;G2水厂对 COD_{Mn} 与COD的去除率分别为40.6%和50.0%。在粉末活性炭预处理-臭氧-生物活性炭工艺中,经预氧化、粉末活性炭、混凝沉淀处理后,G1与G2水厂已去除水体中大部分的 COD_{Mn} 与COD,后续砂滤、主臭氧、炭滤工段对 COD_{Mn} 与COD的去除贡献较小;G1水厂对 COD_{Mn} 和COD的总去除率分别为

63.1%和76.1%,较常规工艺分别提高了25.0和37.2个百分点,G2水厂对 COD_{Mn} 和COD的总去除率分别为65.7%和75.4%,较常规工艺分别提高了25.1和25.4个百分点。

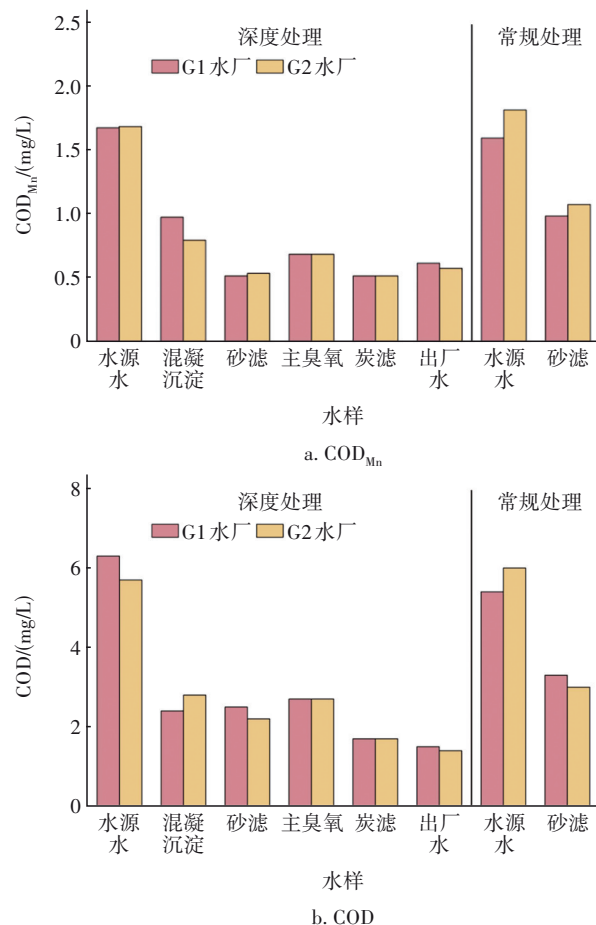


图5 各处理工艺单元出水 COD_{Mn} 和COD的变化

Fig.5 Changes in COD_{Mn} and COD of effluent from each treatment process unit

2.3.3 消毒副产物生成势的变化

在消毒副产物生成过程中,次氯酸钠易与粉末活性炭反应,进而影响试验测定结果。故以沉淀池末端水样的检测结果代表预臭氧、粉末活性炭、混凝沉淀3个工段对消毒副产物生成势的影响,具体如图6所示。所有水样中均未检出三溴甲烷。

在常规处理工艺中发现,G1与G2水厂出水的消毒副产物生成势相比水源水分别升高了10.5%和3.4%。在常规处理预氧化工段,投加次氯酸钠等氧化剂,易使水体中的藻类及其他微生物细胞破裂而释放胞内有机物^[9],而常规处理工段难以去除该类有机物,致使出厂水的消毒副产物生成势有所升高。在粉末活性炭预处理-臭氧-生物活性炭工

艺中,G1与G2水厂消毒副产物生成势的下降都主要体现在粉末活性炭的接触工段与炭滤池工段,说明消毒副产物生成势主要依靠粉末活性炭的吸附作用来去除,G1和G2水厂对消毒副产物生成势的总去除率分别可提高至28.3%与29.8%。

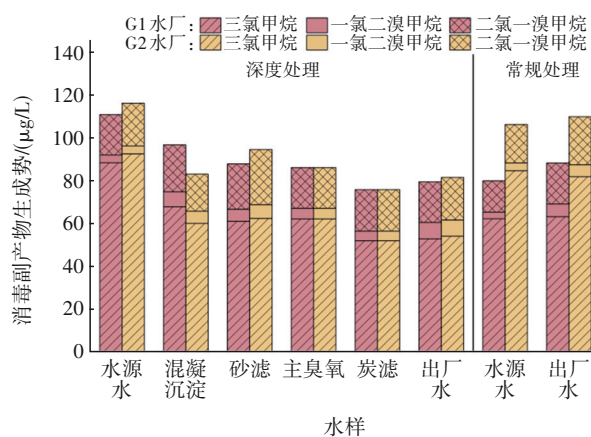


图6 各处理工艺单元出水中消毒副产物生成势的变化

Fig.6 Change in disinfection by-products formation potential of effluent from each treatment process unit

我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)规定,三氯甲烷的限值为 $60 \mu\text{g/L}$ 。在试验期间发现,该水源水中三氯甲烷生成势均大于 $60 \mu\text{g/L}$,且常规处理工艺对三氯甲烷生成势的去除率为0。通常情况下,水厂在全流程工艺段中次氯酸钠的总投加量不会太高,但在管网末梢水龄较长时,仍有较小的三氯甲烷超标风险。在采用粉末活性炭预处理-臭氧-生物活性炭工艺时,两次活性炭与水体的接触均能有效降低水体中三氯甲烷前体物的浓度,两次接触分别将三氯甲烷生成势降低了23.3%和11.5%,从整体看,三氯甲烷生成势最高可去除43.9%。由此可认为,粉末活性炭预处理-臭氧-生物活性炭工艺可有效控制生活饮用水中消毒副产物前体物的浓度,保障生活饮用水的水质安全。

3 结论

① G1和G2水厂的水源水中DOM主要由C1组分(陆源类腐殖质)与C2组分(具有高生物可利用性的类酪氨酸)组成,两组分的相对含量分别为41.8%和58.1%。C2组分使得该水源水呈现较强的自生源特性,也使得DOM组分具有陆源和自生源双重特性。

② 采用粉末活性炭预处理-臭氧-生物活性炭工艺时,在预臭氧工段即可对水体中的 UV_{254} 和荧

光物质具有良好的去除效果;在主臭氧工段,臭氧可进一步去除 UV_{254} 和荧光物质;G1 和 G2 水厂对 UV_{254} 的去除率分别为 91.3% 和 95.2%,相比常规工艺分别提高了 27.1 和 29.7 个百分点。G1 和 G2 水厂对荧光物质的去除率相比常规工艺分别提高了 68.9 和 81.1 个百分点。

③ 在粉末活性炭预处理-臭氧-生物活性炭工艺中,G1 水厂对 COD_{Mn} 和 COD 的总去除率分别为 63.1% 和 76.1%,相比常规工艺分别提高了 25.0 和 37.2 个百分点;G2 水厂对 COD_{Mn} 和 COD 的总去除率分别为 65.7% 和 75.4%,相比常规工艺分别提高了 25.1 和 25.4 个百分点。

④ 常规处理工艺完全无法去除消毒副产物生成势,且因预氧化工段中次氯酸钠等强氧化剂将藻类及其他微生物细胞破坏,反而使得消毒副产物生成势有所增加。粉末活性炭预处理-臭氧-生物活性炭工艺中对消毒副产物生成势起到主要去除作用的是活性炭,分别将 G1 和 G2 水厂消毒副产物生成势去除率提高至 28.3% 与 29.8%。

参考文献:

- [1] 吴函鸿,高思佳,刘婷婷,等. 水环境溶解性有机质溯源与表征技术研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2024, 14(2): 474-486.
Wu Hanhong, Gao Sijia, Liu Tingting, et al. Research progress on tracing and characterization of dissolved organic matter in water environment [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2024, 14(2): 474-486 (in Chinese).
- [2] Mitch W A, Singer P C. Formation mechanisms of disinfection byproducts: recent advances [J]. Water Research, 2018, 145: 38-59.
- [3] He H, Xu H, Li L F, et al. Molecular transformation of dissolved organic matter and the formation of disinfection byproducts in full-scale surface water treatment processes [J]. Science of the Total Environment, 2022, 838: 156547.
- [4] D' Andrilli J, McConnell J R. Polar ice core organic matter signatures reveal past atmospheric carbon composition and spatial trends across ancient and modern timescales [J]. Journal of Glaciology, 2021, 67 (266): 1028-1042.
- [5] Zhuang W E, Chen W, Cheng Q, et al. Assessing the priming effect of dissolved organic matter from typical sources using fluorescence EEMs-PARAFAC [J]. Chemosphere, 2021, 264: 128600.
- [6] 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.
- [7] 张晓娜,何嘉莉,陈卓华,等. 南方某水厂臭氧/活性炭深度处理工艺运行效果[J]. 中国给水排水, 2020, 36(1): 43-46.
Zhang Xiaona, He Jiali, Chen Zhuohua, et al. Performance of ozone/biological activated carbon advanced treatment process in a water treatment plant in south China [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(1): 43-46 (in Chinese).
- [8] 刘坤乔. 常规工艺- O_3 /BAC、UF- O_3 /BAC 和 UF-NF 三种工艺净化太湖高藻原水的中试研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2021.
Liu Kunqiao. Pilot Study on the Purification of High Algae Raw Water from Taihu Lake by Conventional- O_3 /BAC, UF- O_3 /BAC and UF-NF [D]. Ningbo: Ningbo University, 2021 (in Chinese).
- [9] 郭庆园,王春苗,于建伟,等. 饮用水中典型嗅味问题及其研究进展[J]. 中国给水排水, 2020, 36(22): 82-88.
Guo Qingyuan, Wang Chunmiao, Yu Jianwei, et al. Research progress on typical taste and odor problems in drinking water [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(22): 82-88 (in Chinese).

作者简介:彭睿(1995—),男,广东深圳人,本科,工程师,主要研究方向为水体中致嗅物质的检测及去除。

E-mail: 1154915456@qq.com

收稿日期:2025-05-07

修回日期:2025-07-07

(编辑:刘贵春)